RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL BE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

**PARIS** 

N° de publication :

(A n'utiliser que pour le classement et les commandes de reproduction).

74.13887

2.227.311

21) Nº d'enregistrement national :

(A utiliser pour les palements d'annuités, les demandes de copies officielles et toutes autres correspondances avec l'I.N.P.I.)

# DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

# 1" PUBLICATION

- (51) Classification internationale (int. Cl.) C 09 k 3/00; A 61 k 7/00; C 09 j 5/00.
- (71) Déposant : AKZO N.V., résident aux Pays-Bas.
- 73) Titulaire : Idem 71
- (74) Mandataire : Cabinet Regimbeau, Corre, Paillet, Martin et Schrimpf.
- (54) Bâton contenent un composé qui sa gélifie dans l'esu.
- (72) Invention de :
- 33 32 31 Priorité conventionnelle : Demande de brevet déposée aux Pays-Bas le 24 avril 1973, n. 73/05.664 au nom de la demanderesse.

5.

10.

15.

20.

25.

30.

35.

La présente invention concerne un bâton dont la forme est donnée par un gel, obtenu à partir d'un composé qui se gélifie dans de l'eau mélangée éventuellement avec un solvant organique, et qui contient en même temps une substance à appliquer par lui, cette substance étant soluble ou pouvant être mise en dispersion dans de l'eau mélangée éventuellement avec le solvant organique.

Selon la demande de brevet anglaise no. 1.230.884, un tel produit est utilisé comme bâton à coller, dont la substance à appliquer est un adhésif et pour la préparation duquel on utilise comme composé qui se gélifie un sel alcalin ou ammonique d'un acide carboxylique à 8 à 36 atomes de carbone.

Or la présente invention a pour objet un bâton réalisé à partir d'un composé nouveau et amélioré, qui permet non seulement de fabriquer un bâton à coller, en utilisant un adhésif comme substance à appliquer par le bâton, mais aussi de fabriquer des bâtons à écrire ou à dessiner, des bâtons pour la réparation de la peinture murale, des bâtons déodorants ou odorants ou des bâtons utilisables dans le secteur des cosmétiques, en utilisant par exemple des colorants et/ou pigments, pâtes de pigments, antiperspirants, odorants etc. comme substances à appliquer par le bâton.

Le bâton selon la présente invention se caractérise en ce que le composé qui se gélifie est le produit de réaction a) d'un diisocyanate aromatique à 8 à 30 atomes de carbone et b) d'un mono et/ou di-alcano-lamine à 2 à 16 atomes de carbone et en ce que le bâton contient 5 à 40% en poids de composé gélifié, 10 à 90% en poids d'eau et de solvant organique (éventuellement utilisé) et 0,01 à 45% en poids de substance à appliquer, tous les pourcentages en poids se rapportant à la somme des trois composants sus-indiqués.

Par diisocyanate aromatique est à comprendre dans ce cadre un diisocyanate dont les deux groupements cyanates sont directement liés
à un noyau aromatique. Des exemples appropriés sont le toluène diisocyanate-2,4 et/ou le toluène diisocyanate-2,6, le naphtylène diisocyanate-1,5, le diphényl diisocyanate-4,4', le diméthyl-3,3' diphénylméthane diisocyanate-4,4', le diméthoxy-3,3' diphényldiisocyanate4,4', le diphényl-3,3' diphényldiisocyanate-4,4', le diphénylméthane
diisocyanate et le diméthyl-3,3' diphényldiisocyanate-4,4'.

De préférence on utilise un disocyanate aromatique à 8 à 16 atomes de carbone, notamment le toluène disocyanate-2,4 et/ou le toluène disocyanate-2,6.

Comme mono- ou di-alcanolamine on peut utiliser par exemple la mono-éthanolamine, la mono-isopropanolamine, la monopropanolamine, la diéthanolamine, la cyclohexyléthanolamine et la cyclo-octyliso-propanolamine. De préférence, on utilise un mono ou dialcanolamine à 2 à 8 atomes de carbone, notamment un mono-alcanolamine à 2 à 4 atomes de carbone telle que la mono-éthanolamine ou la mono-isopro-panolamine.

Il va sans dire que des mélanges d'isocyanates organiques et/ou de mono ou dialcanolamines sont également utilisables.

Le rapport dans lequel on fait réagir l'isocyanate et l'alcanolamine est choisi de préférence de telle manière qu'au moins un
et au maximum deux atomes d'hydrogène actif de l'alcanolamine réagissent avec un groupement isocyanate; toutefois des rapports plus
élevés ou plus faibles sont également utilisables.
Si nécessaire, on peut utiliser outre le(s) composé(s) à gélifier
selon la présente invention d'autres composés à gélifier.

10.

15.

20.

25.

30.

35.

Pour la préparation du gel donnant la forme au bâton, le composé à gélifier est préparé en général in situ dans de l'eau mélangée éventuellement avec un solvant organique. Bien que, pour des raisons d'ordre économique, l'eau soit préférable comme agent de répartition, on utilise dans la pratique de préférence un mélange d'eau avec un solvant organique.

Des exemples de tels solvants organiques sont des alcools, par exemple le méthanol, l'éthanol, l'isopropanol, le n-butanol, le tert-butylalcool, l'éthylène-glycol, le monopropylèneglycol, le dipropylèneglycol, le polyéthylèneglycol, le polypropylèneglycol et le glycérol; et des cétènes, par exemple l'acétone et le méthyléthylcétone.

Dans la pratique, la composition du bâton sera choisè en général de manière à obtenir une matière facile à frotter qui ne soit pas trop dure ni trop tendre. A cet effect le bâton selon la présente invention contient en général 5 à 40% en poids de composé gélifié, 10 à 90% en poids d'eau et de solvant organique (éventuellement utilisé) et 0,01 à 45% en poids de substance à appliquer. De préférence, les pourcentages en poids de ces trois composants sont respectivement de 10 à 30, de 30 à 75 et de 0,05 à 30. Tous les purcentages en poids ont été calculés par rapport à la somme des trois composants sus-indiqués.

Pour un bâton à utiliser comme bâton à coller, tout adhésif approprié peut être utilisé comme substance à appliquer à l'aide du bâton, par exemple des polymères d'acrylamide, éventuellement ensemble avec des N-alcoylacrylamides, des sels d'acide polyacrylique ou méthacrylique, le polyacétate de vinyle, des copolymères d'éthylène et d'acétate de vinyle, l'alcool polyvinylique, le poly(éther de vinylméthyle), le polychloroprène, des copolymères de styrene et de butadiène, des copolymères de butadiène et d'acrylonitrile et le cacoutcheuc naturel.

De préférence, on utilise de la polyvinylpyrrolidone d'un poids moléculaire compris entre 25.000 et 400.000. Des mélanges d'adhésifs sont également utilisables. De préférence, le bâton à coller selon la présente invention contient 5 à 40% en poids de composé gélifié, 10 à 90% d'eau et de solvant organique (éventuellement utilisé) et 3 à 45% d'adhésif, tous les pourcentages en poids se rapportant à la somme des trois composants sus-indiqués. Pour d'autres utilisations, le bâton contient d'autres composés décrits plus haut.

10.

15.

20.

25.

30.

35.

Outre les composants de base, le bâton peut contenir d'autres substances, telles que des plastifiants, agents hydrophiles, agents pour renforcer le gel, par exemple le glycérol, le sorbitol, le mannitol, le polyéthylèneglycol, le tri et tétra-éthylèneglycol; agents tensio-actifs; odorants; colorants et pigments.

A l'aide du bâton à coller selon la présente invention, il est possible d'appliquer la quantité désirée d'adhésif sur le support et/ou l'objet à coller. Comme support on peut utiliser par exemple du papier, du ouir, du bois, une feuille de matière plastique ou un tissu. L'une des surfaces à coller doit de préférence être poreuse. Il n'est pas nécessaire d'enduire les daux surfaces de colle. On peut facilement coller des objets réalisés à partir de matières telles que le papier, par exemple des photos et des notes, et des feuilles

de matières plastique. La couche de colle est telle que l'objet collé adhère immédiatement après mise en place, mais la durée de séchage est assez longue pour pouvoir déplacer encore cet objet.

Les exemples suivants ont pour objet d'illustrer la présente invention, sans toutefois la limiter. La dureté est mesurée à l'aide d'un pénétromètre muni d'un pointeau standard ASTM de 2,5 g (voir la norme ASTM D 1321) chargé d'un poids supplémentaire de 47,5 g.

La durée d'essai est de 5 secondes. La dureté est exprimée en dixièmes de mm de profondeur de pénétration du pointeau.

# Exemple 1

A un ballon jaugé muni d'un agitateur on ajoute successivement 13 g d'eau, 14 g de glycérol, 28 g d'éthanol et 30 g de polyvinylpyrrolidone d'un poids moléculaire d'environ 40.000. En agitant, on ajoute ensuite 6,8 g de mono-éthanolamide et on continue à agiter jusqu'à ce qu'on obtienne une masse homogène. Ensuite, on ajoute encore, en agitant, 8,2 g de toluène diisocyanate et on continue à agiter la masse obtenue pendant quelques minutes. Après refroidissement, on obtient un bâton à coller dont la dureté est de 395.

#### Exemple 2

10.

20.

25.

On répète l'exemple 1, en utilisant toutefois 20 g d'eau, 15 g de glycérol, 20 g d'éthanol, 27,5 g de polyvinylpyrrolidone d'un poids moléculaire d'environ 40.000, 8,0 g de mono-éthanolamine et 9,5 de toluène diisocyanate. La dureté du bâton à coller est de 247.

#### Exemple 3

On répète l'exemple 2, en utilisant toutefois 6,1 g d'isopropanolamine et 11,4 g de diphénylméthane diiscoyanate industriel (mis en vente sous le nom commercial Desmodur VL). La dureté du bâton à coller est de 48.

# Exemples 4 - 7

On répète l'exemple i, en utilisant toutefois les composés mentionnés au tableau 1 dans les pourcentages en poids indiqués. La dureté des bâtons à coller est également mentionnée

Tableau 1		· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·			
Composés	Exemple 4	Exemple 5	Exemple 6	Exemple 7	
Eau	41,4	43,4	42,0	40,6	
Ethanol	9,4	6,2	6,0	5,8	
Monopropylèneglycol	13,0	12,4	12,0	11,6	
Polyvinylpyrrolidone	20,0	20,0	20,0	20,0	
Mono-éthanolamine	7,4	8,2	9,1	10,0	
Toluère disocyanate	8,8	9,8	10,9	12,0	
Dureté	251	117	77	14	

# Exemple 8

D'une manière analogue à celle indiquée à l'exemple 1, on fabrique un bâton colorant pour écrire ou dessiner en mélangeant les composés mentionnés ci-après dans les pourcentages en poids indiqués.

5.	Eau		40
<b>.</b> .	Sthanol	•	15
	Alcool polyvinylique	•	20
	Matière colorante soluble dans l'eau		
	(bleu Supracène FFR)	•	5
10.	Mono-éthanolamine		9,1
	Toluène diisocyanate		10,9

#### Exemple 9

15.

20.

25.

D'une manière analogue à celle de l'exemple 1, on fabrique un bâton colorant pour utilisation dans le necteur de la peinture profession elle on de bricolere, en mélangeant les composés mentionnés ci-après dans les pourcentages indiqués.

Eau	30
Ethanol	. 5
Monopropylèneglycol	.15
Pâte colorante de pigment	20
Dispersion de polyacétate de vinyle	10
Mono-éthanolamine	7,8
Toluène diisocyanate	10,6

#### Exemple 10

D'une manière analogue à celle de l'exemple 1, on fabrique un bâton décdorant, en mélangeant les composés mentionnés ci-après dans les pourcentages en poids indiqués.

	Oléate de polyéthylène glycol		4		
	Ether mono-éthylique de diéthylèneglycol				
30.	Propylène-glycol		20		
	Ethanol		5 .		
	Eau		4		
	Trichlorocarbanilide		0,1		
35.	Huile parfum		0,9		
	Mono-éthanolamine		8,25		
	Toluène diisocyanate		11,75		

### REVENDICATIONS

5.

10.

15.

20.

25.

30.

35.

- 1. Bâton dont la forme est donnée par un gel, obtenu à partir d'un composé qui se gélifie dans de l'eau mélangée éventuellement avec un solvant organique, et qui contient en même temps une substance à appliquer par lui, cette substance étant soluble ou pouvant être mise en dispersion dans de l'eau mélangée éventuellement avec le solvant organique, caractérisé en ce que le composé qui se gélifie est le produit de réaction a) d'un diisocyanate aromatique à 8 à 30 atomes de carbone et b) d'un mono et/ou di-alcanolamine à 2 à 16 atomes de carbone et en ce que le bâton contient 5 à 40% en poids de composé gélifié, 10 à 90% en poids d'eau et de solvant organique (éventuellement utilisé) et 0,01 à 45% en poids de substance à appliquer, tous les pourcentages en poids se rapportant à la somme des trois composants sus-indiqués.
- 2. Bâton selon la revendication 1, caractérisé en ce que le composé qui se gélifie est le produit de réaction d'un diisocyanate aromatique à 8 à 16 atomes de carbone et de la mono-alcanolamine et/ ou de la di-alcanolamine.
  - 3. Bâton selon la revendication 2, caractérisé en ce que le composé qui se gélifie est le produit de réaction du toluéne diisocyanate-2,4 et/ou 2,6 et de la mono-alcanolamine et/ou de la di-alcanolamine.
  - 4. Bâton selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que le composé qui se gélifie est le produit de réaction du diisocyanate aromatique et d'une mono-alcanolamine et/ou de la di-alcanolamine à 2 à 8 atomes de carbone.
  - 5. Bâton selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que le composé qui se gélifie est le produit de réaction du diisocyanate aromatique et d'une mono-alcanolamine à 2 à 4 atomes de carbone.
  - 6. Bâton selon la revendication 5, caractérisé en ce que la mono-alcanolamine utilisée est la mono-éthanolamine.
  - 7. Bâton selon la revendication 5, caractérisé en ce que la mono-alcanolamine utilisée est la mono-isopropanolamine.
  - 8. Bâton selon l'une des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que le bâton contient 10 à 30% en poids de composé gélifié, 30 à 75% d'eau et de solvant organique (éventuellement utilisé) et 0,05 à 30% de substance à appliquer, tous les pourcentages en poids se rapportant à la somme des trois composants sus-indiqués.

- 9. Bâton selon l'une des revendications 1 à 8, caractérisé en ce que le bâton confient un adhésif comme substance à appliquer.
- 10. Bâton à coller selon la revendication 9, caractérisé en ce que le saton contient 5 à 40% en poids de composé gélifié, 10 à 90% en poids d'eau et de solvant organique (éventuellement utilisé) et 3 à 45% en poids d'adhésif, tous les pourcentages se rapportant à la somme des trois composants sus-indiqués.
- 11. Bâton selon l'une des revendications 1 à 8, caractérisé en ce que le bâton contient un pigment et/ou un colorant comme substance à appliquer.
- 12. Bâton selon l'une des revendications 1 à 8, caractérisé en ce que le bâton contient un antiperspirant comme substance à appliquer.
- 13. Bâton selon l'une des revendications 1 à 8, caractérisé en ce que le bâton contient un odorant comme substance à appliquer.